

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



Offnungsschloß
DE 44 24 299 A 1

② Aktenzeich n: P 44 24 299.9
 ② Anm ld tag: 9. 7. 94
 ④3 Offenlegungstag: 11. 1. 96

(51) Int. Cl.⁶:
B 32 B 31/08
 B 32 B 31/22
 B 32 B 15/08
 B 32 B 27/06
 B 62 D 29/04
 B 05 D 1/36
 B 05 D 7/14
 // B32B 27/32,27/40,
 5/02,C09D 163/00,
 167/00,175/04,
 133/04,161/20,17/00,
 7/12,7/06

DE 44 24 299 A 1

71) Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

(72) Erfinder:
Wegner, Egon, Dr., 48143 Münster, DE; Kiriazis,
Leonidas, Dr., 48151 Münster, DE

(54) Mit mehreren Schichten beschichtete Substrate und Verfahren zur Herstellung dieser Substrate

57) Die Erfindung betrifft mit mehreren Schichten beschichtete Substrate, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie herstellbar sind, indem

- A auf die Oberfläche des Substrats eine Kunststoffolie mit einer Dicke von 2 bis 500 µm laminiert wird,
- B die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie gegebenenfalls mit einer zur Lackierung von Automobilkarosserien geeigneten Füllerszusammensetzung lackiert wird,
- C die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie bzw. die nach Durchführung der Stufe B erhaltene Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert wird,
- D die nach Durchführung der Stufe C erhaltene Lackschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert wird und
- E die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragene Lackschicht bzw. die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden.

DE 44 24 299 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft mit mehreren Schichten beschichtete Substrate, ein Verfahren zur Herstellung dieser Substrate und die Verwendung der mit mehreren Schichten beschichteten Substrate zur Herstellung von Automobilen.

In der EP-A-374 551 werden beschichtete Substrate offenbart, die zur Herstellung von Anbauteilen für Automobilkarosserien geeignet sind. Die in der EP-A-374 551 beschriebenen beschichteten Substrate bestehen aus Metallblechen, die mit mindestens einer Lackschicht lackiert sind oder aus Verbundwerkstoffen, deren Oberflächenschicht aus den lackierten Metallblechen besteht.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, mit mehreren Schichten beschichtete Substrate bereitzustellen, die gegenüber den in der EP-A-374 551 offenbarten beschichteten Substraten verbesserte Eigenschaften aufweisen und bei deren Herstellung nur geringe Menge an Lösemitteln emittiert werden und eine einfache Qualitätsüberwachung möglich ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung von mit mehreren Schichten beschichteten Substraten gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie herstellbar sind, indem

A auf die Oberfläche des Substrates eine Kunststoffolie mit einer Dicke von 2 bis 500 µm laminiert wird,

B die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie gegebenenfalls mit einer zur Lackierung von Automobilkarosserien geeigneten Füllerzusammensetzung lackiert wird,

C die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie bzw. die nach Durchführung der Stufe B erhaltene Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert wird,

D die nach Durchführung der Stufe C erhaltene Lackschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert wird und

E die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragene Lackschicht bzw. die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von mit mehreren Schichten beschichteten Substraten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

A auf die Oberfläche eines Substrates eine Kunststoffolie mit einer Dicke von 2 bis 500 µm laminiert wird,

B die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie gegebenenfalls mit einer zur Lackierung von Automobilkarosserien geeigneten Füllerzusammensetzung lackiert wird,

C die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie bzw. die nach Durchführung der Stufe B erhaltene Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert wird,

D die nach Durchführung der Stufe C erhaltene Lackschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert wird und

E die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragene Lackschicht bzw. die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden, wobei die Aushärtung der in Stufe B aufgetragenen Füllerschicht vor dem überlackieren mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht und die Aushärtung der in Stufe C aufgetragenen pigmentierten Lackschicht vor dem überlackieren mit dem transparenten Lack durchgeführt werden kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen beschichteten Substrate zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, vorzugsweise Automobilkarosserien sowie zur Herstellung von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien.

Die erfindungsgemäßen beschichteten Substrate zeichnen sich durch eine sehr hohe Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion aus. Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen beschichteten Substrate bestehen darin, daß sie auf Anlagen mit einem geringen Raumbedarf herstellbar sind, daß bei der Herstellung der erfindungsgemäßen beschichteten Substrate durch den Einsatz einer Kunststoffolie in Stufe A nur sehr geringe Mengen an organischen Lösemitteln emittiert werden und daß die Qualitätsüberwachung schon bei der in Stufe A eingesetzten Kunststoffolie einsetzen kann, wohingegen beim Einsatz von Lacken die Qualität der Beschichtung erst nach Aushärten der Lackschicht beurteilt werden kann und im Falle von Qualitätsmängeln das lackierte Substrat als Ganzes verworfen werden muß.

In Stufe A des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen beschichteten Substrate können im Prinzip alle Substrate, die zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien sowie zur Herstellung von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien geeignet sind, eingesetzt werden. Als Beispiele werden ggf. vorbehandelte Metallbleche, wie z. B. ggf. vorbehandelte Stahl- und Aluminiumbleche sowie Formteile aus Kunststoff genannt. Vorzugsweise werden Formteile aus Kunststoff und ganz besonders bevorzugt ggf. vorbehandelte Metallbleche, insbesondere ggf. vorbehandelte Stahlbleche als Substrate eingesetzt. Die Metallbleche können beispielsweise durch Phosphatierung und/oder Chromatierung vorbehandelt sein.

In Stufe A kann eine Folie aus einem Polyolefin, einem Polyamid, einem Polyurethan, einem Polyester, einem Polyacrylat, einem Polycarbonat oder einer Mischung aus unterschiedlichen polymeren Stoffen eingesetzt werden. Die in Stufe A eingesetzte Kunststoffolie weist eine Dicke von 2—500 vorzugsweise 20—250 µm auf und kann Farbstoffe und/oder Pigmente enthalten. Die Haftung zum Substrat kann auf unterschiedliche Weise bewerkstelligt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, daß Folien, die haftungsvermittelnde Gruppen, wie z. B. Urethangruppen, Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen oder Folien, die durch Coextrusion mit einem haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden sind, eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie und dem Substrat kann auch durch Verwendung eines Klebstoffes erreicht werden. Hierbei können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch bei Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kommen.

Das Auflaminieren der Kunststoffolie kann nach allgemein gut bekannten Verfahren erfolgen. Beim Auflaminieren von Folien mit haftungsvermittelnden Gruppen wird im allgemeinen das Substrat mit der Folie derart bedeckt, daß die Haftvermittlerschicht die Substratoberfläche berührt. Durch Anwendung von Druck und Wärme wird sodann mit Hilfe von temperierbaren Pressen oder im Walzenspalt eines Walzwerkes oder Kalanders mit Hilfe temperierbarer Walzen die Folie auf das Substrat auflaminiert. Druck und Temperatur sind dabei so zu wählen, daß eine feste Verbindung zwischen dem Substrat und der Folie entsteht. Bei Verwendung von bei Raumtemperatur festen Klebstoffen wird

ähnlich vorgegangen. Wenn flüssige Klebstoffe zur Anwendung kommen, wird im allgemeinen so vorgegangen, daß der flüssige Klebstoff auf das Substrat appliziert wird und die Kunststoffolie auf das erhitzte, mit dem Klebstoff beschichtete Substrat auflaminiert wird.

In Stufe B kann die auflaminierte Kunststoffolie mit einer zur Lackierung von Automobilkarosserien geeigneten Füllerzusammensetzung lackiert werden. Bei der konventionellen Lackierung von Automobilkarosserien wird die mittels Elektrotacklackierung aufgebrachte Grundierung mit einer Füllerzusammensetzung überlackiert. Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen zwei Aufgaben: Zum einen soll sie die Unebenheiten der Elektrotackgrundierung ausgleichen und zum anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtlackierung verbessern. Füllerzusammensetzungen zur Herstellung von Füllerschichten bei der Automobilkarosserielackierung sind in großer Vielzahl bekannt und brauchen daher hier im Detail nicht weiter beschrieben zu werden. Füllerzusammensetzungen bestehen im wesentlichen aus einem Bindemittel, einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren Additiven, wie z. B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmittel. Die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen können als Bindemittel beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Polyacrylatharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen enthalten. Als Vernetzungsmittel können die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen Aminoplastharze, wie z. B. Melamin-Formaldehydharze, Amine, Polyisocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen enthalten. Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren Füllerzusammensetzungen enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß genannt. Als Füllstoffe können die Füllerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthalten.

Die erfindungsgemäßen beschichteten Substrate weisen überraschenderweise auch dann eine gute Resistenz gegenüber Steinschlag auf, wenn in Stufe B keine Füllerzusammensetzung aufgebracht wird.

Auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie bzw. auf die nach Durchführung der Stufe B erhaltene Füllerschicht wird entweder mindestens eine pigmentierte Decklackschicht oder eine sogenannte Basecoat-Clearcoat-Lackierung, die aus einer pigmentierten Basislackschicht und einer überlackierten transparenten Lackschicht besteht, aufgebracht.

In Stufe C kann jeder für die konventionelle Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Decklack bzw. Basislack verwendet werden. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt und in großer Vielzahl im Handel erhältlich. Sie enthalten im wesentlichen ein polymeres Bindemittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment oder eine Mischung aus Pigmenten. Der in Stufe C eingesetzte Decklack bzw. Basislack kann als Bindemittel beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz oder ein Polyacrylatharz oder eine Mischung aus solchen Bindemitteln enthalten. Als Vernetzungsmittel kann der Decklack bzw. Basislack ein Aminoplastharz, ein Polyisocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthaltendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen Vernetzungsmitteln enthalten. Als Beispiele für Pigmente, die in der in Stufe C aufgetragenen pigmentierten Decklackschicht bzw. Basislackschicht enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyaninpigmente, Ruß, Eisenoxidpigmente, Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente ge-

nannt.

Wenn die erfindungsgemäßen beschichteten Substrate mit einer Basecoat-Clearcoat-Lackierung versehen werden sollen, wird in Stufe E auf die in Stufe D applizierte Lackschicht eine transparente Lackschicht aufgetragen. Auch hier können alle für die konventionelle Automobilackierung einsetzbaren transparenten Lacke eingesetzt werden. Es können auch Pulverlacke eingesetzt werden. Auch die in Stufe E aufgetragenen transparenten Lacke bestehen aus einem Bindemittel, ggf. einem Vernetzungsmittel und weiteren üblichen Additiven. Derartige Lacke sind in großer Auswahl im Handel erhältlich und dem Fachmann gut bekannt. Sie brauchen daher an dieser Stelle nicht näher beschrieben zu werden.

In Stufe E wird die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragene Lackschicht bzw. werden die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragene Lackschichten ausgehärtet, wobei die Aushärtung der in Stufe B aufgetragenen Füllerschicht vor dem Überlackieren mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht und die Aushärtung der in Stufe C aufgetragenen pigmentierten Basislackschicht vor dem überlackieren mit dem transparenten Lack durchgeführt werden kann. Es ist auch möglich, die in Stufe B aufgetragene Füllerschicht in nicht-ausgehärtetem Zustand mit einer Basislackschicht überzulackieren und sodann vor dem Auftragen der transparenten Lackschicht Füller- und Basislackschicht gemeinsam auszuhärten. Die Aushärtung der Lackschichten erfolgt üblicherweise durch Erhitzen auf Temperaturen von 60 bis 230°C. Dabei kommt es bei Lacken, die ein Vernetzungsmittel enthalten, zu einer Reaktion zwischen den in den Lacken enthaltenen Bindemitteln und Vernetzungsmitteln, und es werden dreidimensionale polymere Netzwerke gebildet, die der Lackoberfläche eine besonders hohe Resistenz gegenüber mechanischen oder chemischen Angriffen verleihen. Bei Lacken, die keine Vernetzungsmittel enthalten, kommt es im Laufe des Aushärtungsprozesses zu einer physikalischen Trocknung der Lackfilme.

Die Applikation der Lackschichten kann durch Spritzen, Tauchen, Fluten, Walzen oder Rakeln erfolgen. Bei der Herstellung von mit mehreren Schichten beschichteten Metallblechen werden die Lackschichten vorzugsweise mit Hilfe des Bandlackierverfahrens (Coil-Coating-Verfahrens) aufgebracht.

Die erfindungsgemäßen beschichteten Substrate können zur Herstellung von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien verwendet werden. Sie können dazu verformt werden und ggf. mit Hilfe von weiteren Materialien, wie z. B. faserverstärkten Kunststoffen zu Verbundwerkstoffen weiterverarbeitet werden. Die Verformung und eventuelle Weiterverarbeitung kann sowohl nach Stufe E als auch nach Stufe A erfolgen. Es ist bevorzugt, die Verformung und eventuelle Weiterverarbeitung nach Stufe E vorzunehmen. Wenn die Verformung und eventuelle Weiterverarbeitung nach Stufe A vorgenommen wird, werden die Stufen B-E am verformten bzw. weiterverarbeiteten Halbprodukt durchgeführt.

Die Erfindung wird in den folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Prozente und Teile sind als Gewichtsangaben zu verstehen, es sei denn, es wird ausdrücklich etwas anderes angegeben.

Beispiel 1

Eine weißpigmentierte thermoplastische 60 µm dicke

Polyurethanfolie (Elastollan® EL 1184A der Firma Elastogran GmbH) wird bei einer Temperatur von 220°C und einem Druck von 50 bar auf ein Karosserieblech (Bonder 2660°C) kaschiert. Die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie wird sodann mit einem handelsüblichen weißpigmentierten nichtwäßrigen Decklack überlackiert (Trockenfilmdicke: 45–50 µm). Die applizierte Lackschicht wird dann bei 130°C 30 Minuten lang eingebrannt.

Beispiel 2

Eine weißpigmentierte thermoplastische 60 µm dicke Polyurethanfolie (Elastollan® EL 1184A der Firma Elastogran GmbH) mit einer 20 µm dicken Haftvermittlerschicht aus einem Polyester auf Basis von Butandiol 1,4 und Terephthalsäure/Isophthalsäure (1 : 1) wird bei einer Temperatur von 150°C und einem Druck von 25 bar auf ein Karosserieblech (Bonder 2660°C) gepreßt. Die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie wird sodann mit einem handelsüblichen weißpigmentierten nichtwäßrigen Decklack überlackiert (Trockenfilmdicke: 45–50 µm). Die applizierte Lackschicht wird dann bei 130°C 30 Minuten lang eingebrannt.

Prüfung der beschichteten Substrate

Die gemäß Beispiel 1 und Beispiel 2 hergestellten beschichteten Substrate zeigten sowohl im VDA Steinschlagtest (2 × 500 g bei 2 bar) als auch im Mercedes Benz-Kugelschußtest ausgezeichnete Resistenzwerte (VDA: Note 1; Kugelschußtest: Rostgrad = 0, Abplatzgrad: ≤ 2 mm²). Zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit wurden die beschichteten Substrate einer Salzsprühnebelprüfung nach DIN 50 021 unterworfen. Nach 6 Wochen war keine Unterrostung feststellbar.

Patentansprüche

1. Mit mehreren Schichten beschichtete Substrate, dadurch gekennzeichnet, daß sie herstellbar sind, indem
A auf die Oberfläche des Substrats eine Kunststoffolie mit einer Dicke von 2 bis 500 µm laminiert wird,
B die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie gegebenenfalls mit einer zur Lackierung von Automobilkarosserien geeigneten Füllerzusammensetzung lackiert wird,
C die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie bzw. die nach Durchführung der Stufe B erhaltene Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert wird,
D die nach Durchführung der Stufe C erhaltene Lackschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert wird und
E die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragene Lackschicht bzw. die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden.
2. Beschichtete Substrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie herstellbar sind, indem in Stufe A ein Metallblech als Substrat eingesetzt wird.
3. Beschichtete Substrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie herstellbar sind, indem in Stufe A ein Formteil aus Kunststoff als Substrat eingesetzt wird.

4. Beschichtete Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie herstellbar sind, indem in Stufe A eine thermoplastische Polyolefinolie oder eine thermoplastische Polyurethanfolie eingesetzt wird.

5. Verfahren zur Herstellung eines mit mehreren Schichten beschichteten Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß

A auf die Oberfläche eines Substrats eine Kunststoffolie mit einer Dicke von 2 bis 500 µm laminiert wird,

B die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie gegebenenfalls mit einer zur Lackierung von Automobilkarosserien geeigneten Füllerzusammensetzung lackiert wird,

C die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie bzw. die nach Durchführung der Stufe B erhaltene Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert wird,

D die nach Durchführung der Stufe C erhaltene Lackschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert wird und

E die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragene Lackschicht bzw. die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststoffolie aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden, wobei die Aushärtung der in Stufe B aufgetragenen Füllerschicht vor dem Überlackieren mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht und die Aushärtung der in Stufe C aufgetragenen pigmentierten Lackschicht vor dem überlackieren mit dem transparenten Lack durchgeführt werden kann.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe A ein Metallblech als Substrat eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lackschicht bzw. Lackschichten mit Hilfe des Bandlackierverfahrens (Coil-Coating-Verfahrens) aufgebracht wird bzw. werden.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe A ein Formteil aus Kunststoff als Substrat eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe A eine thermoplastische Polyolefinolie oder eine thermoplastische Polyurethanfolie eingesetzt wird.

10. Verwendung der beschichteten Substrate nach Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien, vorzugsweise Automobilkarosserien.